

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/011247

International filing date: 20 June 2005 (20.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-207319
Filing date: 14 July 2004 (14.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 July 2005 (14.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.6.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2005/011247

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 7 月 1 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 0 7 3 1 9
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

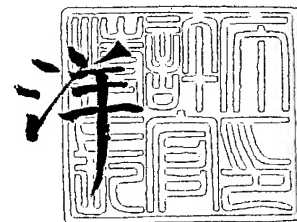
J P 2 0 0 4 - 2 0 7 3 1 9

出 願 人 N O K 株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 6 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 5 1 3 1 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 19881
【提出日】 平成16年 7月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 23/08
C08L 33/08

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県小笠郡小笠町赤土 2 0 0 0 N O K株式会社内
【氏名】 廣瀬 史朗
【特許出願人】
【識別番号】 000004385
【氏名又は名称】 N O K株式会社
【代理人】
【識別番号】 100066005
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉田 俊夫
【電話番号】 03-3760-7881
【連絡先】 担当
【選任した代理人】
【識別番号】 100114351
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉田 和子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006231
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

アミン加硫性基を有するエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部、EPDM 0～60重量部、可塑剤5～40重量部、有機過氧化物架橋剤0.5～4重量部およびアミン系加硫剤0.5～4重量部よりなるエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項 2】

EPDMとして油展EPDMが用いられた請求項 1 記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項 3】

EPDMおよび可塑剤の代りに油展EPDMが用いられた請求項 2 記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項 4】

EPDMに対し重量比で50～120%の油展剤が添加された油展EPDMが用いられた請求項 2 または 3 記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項 5】

さらにイオウ系化合物加硫剤0.1～0.5重量部が添加されて用いられる請求項 1、2 または 3 記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項 6】

等速ジョイント用ブーツ、ダストカバーまたは防振ゴムの成形材料として用いられる請求項 1、2、3 または 5 記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項 7】

請求項 1、2、3 または 5 記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物を架橋して得られた等速ジョイント用ブーツ、ダストカバーまたは防振ゴム。

【書類名】明細書

【発明の名称】エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物に関する。更に詳しくは、等速ジョイント(CVJ)用ブーツ等の成形材料として好適に使用し得るエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来のCVJ用ブーツに使用されているゴム材料には、主にクロロプレングムが使用されているが、近年の自動車の高出力化に伴うエンジンルームおよび周辺部の温度上昇により、従来のゴム材料では熱的に対応できなくなりつつあるのが現状である。

【0003】

代替材料としては、耐熱性良好なポリマーの一つとしてエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム(以下、AEMという)材が挙げられる。ここで製品の用途により様々な硬度と低温性が要求されるため、例えば低硬度化と低温性の改善に際しては、可塑剤の添加やカーボンブラック量の減量等の手法がとられる。

【0004】

しかしAEMの場合、可塑剤の添加は、パーオキサイド架橋時に架橋密度の低下によるエア入りや物性の低下をもたらし、カーボンブラック量の減量は、ゴム強度等の物性を低下させるばかりではなく、加硫成形時におけるエア入りの原因ともなる。このエア入りの対策としては、有機過酸化物の増量が挙げられるが、硬度の上昇、伸びの低下や有機過酸化物自身から発生するガスによるエア入りが発生し、いずれの方法でも実用性に欠けるようになる。

【0005】

これらを解決するために、AEMに所定のエチレンプロピレンジエン三元共重合体(以下、EPDMという)または油展のEPDMをブレンドしてパーオキサイド架橋を行うことにより、低硬度化を図ることが提案されているが、これはパラフィン系の可塑剤に対しては有効であるものの、AEMと相溶性のよいエステル系などの他の可塑剤を、非油展EPDMと組み合わせた場合は、エア入り等の不具合が発生するため、可塑剤が制限されるという選択性があつた。

【特許文献1】特開2000-143894号公報

【0006】

なお、EPDMの添加は、低温特性の改善効果もあるが、上記特許文献1においては有機過酸化物のみで架橋を行うものであり、アミン加硫とした場合は、エア入りの原因となるため、加硫系にも制限的な選択性があつた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、エア入りなどの不具合を発生させることなく、AEM材より得られる加硫成形品の低硬度化および低温特性の改良を図り、等速ジョイント用ブーツをはじめとした成形材料として好適に使用されるAEMゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

かかる本発明の目的は、アミン加硫性基を有するエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部、EPDM 0~60重量部、可塑剤5~40重量部、有機過酸化物架橋剤0.5~4重量部、アミン系架橋剤0.5~4重量部および好ましくはイオウ化合物0.1~0.5重量部よりなるエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物によって達成される。EPDMに代えてあるいはEPDMと可塑剤とに代えて、油展EPDMを用いることもできる。

【発明の効果】

【0009】

アミン加硫性基を有するAEMに、パーオキサイド系架橋剤およびアミン系加硫剤を併用することにより得られた加硫成形物は、可塑剤の多量配合を行ってもエア入りなど加工性に悪影響を与えないので、可塑剤の多量配合により低硬度化が可能であると共に、低温特性の改良も期待できる。また、EPDMを配合することにより、低温特性のさらなる改良が期待できるといったすぐれた効果を奏する。さらに、加硫系としてイオウ化合物を併用した場合には、耐久性の向上を達成することができる。かかる特性を有する加硫成形物は、等速ジョイント用ブーツ、ダストカバー、防振ゴムなどとして有効に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

アミン加硫性基を有する3元系のAEMとしては、エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム中にエポキシ基または水酸基含有単量体等を共重合させたものが用いられる。これは、例えば市販品(デュポン社製品Vamacシリーズ等)をそのまま用いることができる。エポキシ基含有ビニル単量体としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテル、脂環式エポキシ基含有(メタ)アクリレート等が用いられる。また、水酸基含有ビニル単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が用いられる。これらのビニル単量体は、架橋点形成用単量体として一般に約0.1~10重量%程度共重合反応に用いられる。ここで2元系のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴムを用いると、アミン加硫ができないので本発明で用いるのに適当ではない。

【0011】

この3元系のAEM 100重量部当りには、EPDMが0~60重量部以下、好ましくは5~50重量部の割合で添加されて用いられる。このEPDMの添加により低温特性(低温衝撃脆化試験)が良化するようになる。EPDMの添加量が5重量部以下の場合には、可塑剤を添加した場合の加工性が大きく改良されるものの、低温特性の改良効果が少なく、5重量部以上添加した場合には、さらに低温性の改良効果を示すようになる。ただし、50重量部以上の割合で用いられた場合には、低温衝撃脆化温度が低下すると共に、加硫速度の低下による生産性悪化をもたらすので好ましくない。EPDMとしては、そのムーニー粘度等は特に限定されず、また油展EPDMを用いることもできる。

【0012】

油展EPDMとしては、EPDMに対しての油展量が約50~120重量%、好ましくは約70~120重量%のEPDMが用いられる。油展剤には、石油系炭化水素(パラフィン系、ナフテン系またはアロマ系等)およびその水添物、各種石油樹脂等が用いられる。油展EPDMの添加割合は、油展量によっても異なり、例えば油展量100重量%の油展EPDMにあっては、共重合ゴム100重量部当り約10~60重量部、好ましくは約20~50重量部である。これ以上の添加割合では、エア入りなどの発泡を生じ易くなる。

【0013】

可塑剤としては、パラフィン系、ナフテン系またはアロマ系などの石油系炭化水素、それらの水添物、やし油などの植物油、エステル系のものなどが挙げられ、好ましくはエステル系のものが用いられる。可塑剤は、3元系AEM 100重量部に対して5~40重量部、好ましくは10~25重量部の割合で用いられる。可塑剤がこれ以上の割合で用いられると、エア入りなどの発泡を生じ易くなる。なお、油展EPDMが用いられた場合には、油展成分が可塑剤としても作用する。

【0014】

加硫系としては、パーオキサイド系架橋剤およびアミン系加硫剤が併用される。具体的には、3元系AEM 100重量部当り有機過酸化物架橋剤0.5~4重量部、好ましくは0.5~2重量部およびアミン系加硫剤0.5~4重量部、好ましくは0.5~2重量部が添加されて用いられる。ここで、アミン系加硫剤のみのものが用いられた場合には、発泡が生じやすく、また型粘着が大きくなる。一方パーオキサイド系架橋剤のみを用いた場合には、3元系AEM単独ポリマ

ーでは発泡が生じやすく、可塑剤添加3元系AEM/EPDMブレンドポリマーでは発泡はかなり抑制されるものの、加硫系の併用に比べて強度が小さくなり好ましくない。他方、加硫剤がこれ以上の割合で用いられると、やはり発泡が生じるので好ましくない。

【0015】

パーオキサイド系架橋剤としての有機過酸化物としては、例えばジ第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられ、好ましくは2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが用いられる。

【0016】

また、アミン系加硫剤としては、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、ヘキサメチレンジアミン-シンナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミンベンゾエート、ジアミノ変性シロキサン等の脂肪族ポリアミン化合物、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン-シンナムアルデヒド付加物等の脂環状ポリアミン化合物あるいは4,4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、p,p'-エチレンジアニリン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ポリアミン化合物が用いられる。

【0017】

架橋剤として有機過酸化物が用いられた場合には、多官能性不飽和化合物よりなる共架橋剤が併用されることが好ましい。多官能性不飽和化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリアリル(イソ)シアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート等が挙げられ、これらの共架橋剤は3元系AEM100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合で用いられる。使用割合がこれより少ないと、十分な加硫速度および加硫物性が得られなくなり、一方これより多い割合で用いられると、伸びの値が著しく低下するようになる。

【0018】

以上の加硫剤に加えて、好ましくはイオウ系化合物加硫剤が3元系AEM 100重量部当り0.1~0.5重量部、好ましくは0.1~0.3重量部の割合で用いられる。イオウ系化合物としては、イオウまたはイオウ供与性化合物である沈降イオウ、モルホリン系促進剤、チウラム系促進剤、チアゾール系促進剤などが用いられる。パーオキサイド系架橋剤およびアミン系加硫剤に加えてイオウ系化合物がさらに併用されると、耐久性、より具体的には亀裂成長性の向上を図ることができる。ただし、イオウ系化合物がこれ以上の割合で用いられると、圧縮永久歪の悪化が著しくなり好ましくない。

【0019】

以上の各成分を必須成分として含有する共重合ゴム組成物中には、必要に応じて補強剤としてのカーボンブラックまたはホワイトカーボン(シリカ)等の白色系充填剤、加工助剤、老化防止剤等が配合されて用いられる。

【0020】

組成物の調製は、公知の混練手段であるロール、ニーダ等を用いて行われ、その加硫成形は、約160~190℃で約5~15分間程度プレス架橋することによって行われ、必要に応

じて約150～230℃で約1～15時間のオープン加硫(二次加硫)も行われる。

【実施例】

【0021】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0022】

実施例 1

3元系AEM(デュポン社製品Vamac HVG)	100重量部
HAFカーボンブラック(昭和キャボット製品Shoblack N330L)	45 〃
ステアリン酸	2 〃
4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン (大内新興化学製品Antioxidant CD)	2 〃
エーテル型リン酸エステル系加工助剤(東邦化学製品RL210)	1 〃
ゴム用エーテルエステル系可塑剤(旭電化製品RS735)	25 〃
液状ポリブタジエン(日本曹達製品Nisso B3000)	4 〃
トリアリルイソシアヌレート(日本化成製品製品タイク)	2 〃
1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン (日本油脂製品ペロキシモンF40:純度40%)	6 〃 (実重量2.4 〃)
ヘキサメチレンジアミンカーバーメート (ユニマテック製品Cheminox AC-6)	2 〃
ジフェニルグアニジン(大内新興化学製品Accelerator D)	4 〃

以上の各成分をニーダを用いて混練した後、180℃、8分間程度プレス架橋および200℃、1時間のオープン加硫(二次架橋)を行い、得られた加硫物について下記材料特性の測定が行われた。

ODR: JIS K-6300準拠、東洋精機製品ロータスレオメーターRIR3使用

発泡状態: 230mm×230mmで厚さ2mmシートをテストピースとして成形し、シート表面に発泡がないものを○、発泡が1～5個のものを発泡少として△、発泡が5個以上でかつ発泡がシート全面にないものを×、発泡が5個以上でかつ発泡がシートが全面にあるものを××と判定した

また、圧縮玉の評価では、JIS K6262に準拠したφ29.0×12.5mmの大径試験片をテストピースとして加硫成形後、半分に切断したテストピースを4個用意し、4個のテストピース中で、断面に1個でも発泡のみられたテストピースの個数をカウントした

さらに、金型への粘着性なしを○、若干ありを△、ありを×と評価した

常態値: JIS K-6253、6251準拠して、硬さ(Hs)、100%モジュラス(M100)、引張強さ(Tb)および伸び(Eb)の値を測定

【0023】

比較例 1

実施例 1 において、ヘキサメチレンジアミンカーバーメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

【0024】

比較例 2

実施例 1 において、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられなかった。

【0025】

比較例 3

実施例 1 において、3元系AEMの代わりに、2元系AEM(デュポン社製品Vamac DP)が同量用いられた。

【0026】

比較例 4

比較例 3 において、ヘキサメチレンジアミンカーバーメートおよびジフェニルグアニジン

ンがいずれも用いられなかった。

【0027】

比較例 5

比較例 3 において、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられなかった。

【0028】

以上の実施例1および比較例1~4で得られた結果は、次の表1に示される。なお、比較例5については、加硫ができなかった。

表 1

測定・評価項目	実1	比1	比2	比3	比4
ODR(測定温度180℃)					
MH(N・m)	0.85	0.42	0.55	0.20	0.38
ML(N・m)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
T10(分)	1.01	1.19	0.97	1.16	1.28
T50(分)	2.28	2.71	2.55	2.94	2.98
T90(分)	5.64	6.00	10.75	6.88	6.70
発泡状態					
2mmTP発泡状態	○	○	○	×	×
圧縮玉発泡状態	0	4	0	4	4
型粘着	○	○	△	×	×
常態値					
Hs(デュロA)	61	57	56	55	55
M100(MPa)	3.7	2.0	2.2	1.3	1.7
Tb(MPa)	16.1	9.8	16.9	5.7	5.7
Eb(%)	225	315	370	300	220

【0029】

以上の結果より、次のようなことがいえる。

- (1) パーオキサイド架橋系のみの場合には、発泡がみられる(比較例1)。
- (2) 2元AEMを用いた場合にも、発泡がみられる(比較例3)

【0030】

実施例 2

実施例 1 において、ゴム用エーテルエステル系可塑剤が用いられず、また油展タイプの EPDM(出光DSM製品Keltan 509×100; ポリマー分100重量部に対して油展分が100重量部)50重量部がさらに用いられた。

【0031】

比較例 6

実施例 2 において、ヘキサメチレンジアミンカーバメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

【0032】

比較例 7

実施例 2 において、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられなかった。

【0033】

比較例 8

実施例 2 において、3元系AEMの代わりに、2元系AEM(Vamac DP)が同量用いられた。

【0034】

実施例 3

実施例 1 において、EPDM(三井化学製品Mitui 4070)25重量部がさらに用いられた。

【0035】

比較例 9

実施例 3 において、ヘキサメチレンジアミンカーバーメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

【0036】

比較例 10

実施例 3 において、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられなかった。

【0037】

比較例 11

実施例 3 において、3元系AEMの代わりに、2元系AEM(Vamac DP)が同量用いられた。

【0038】

以上の実施例2~3および比較例6~11で得られた結果は、次の表2に示される。

表2

測定・評価項目	実2	比6	比7	比8	実3	比9	比10	比11
ODR(測定温度180℃)								
MH(N・m)	0.85	0.58	0.28	0.36	0.76	0.40	0.46	0.26
ML(N・m)	0.07	0.07	0.08	0.06	0.03	0.04	0.03	0.03
T10(分)	0.86	1.04	0.74	0.94	0.96	1.11	0.88	0.97
T50(分)	2.28	3.18	1.76	3.15	2.20	2.70	2.41	2.88
T90(分)	7.26	7.69	6.63	7.79	4.93	5.74	9.80	6.86
発泡状態								
2mmTP発泡状態	○	○	××	○	○	○	×	○
圧縮玉発泡状態	0	0	4	4	0	0	4	4
型粘着	○	○	×	△	○	○	×	△
常態値								
Hs(デュロA)	55	50	測	50	60	55	55	55
M100(MPa)	2.9	1.4	定	1.2	3.0	1.7	1.8	1.5
Tb(MPa)	12.5	9.9	不	13.6	14.1	9.5	10.2	6.5
Eb(%)	240	435	可	575	255	375	320	385

【0039】

以上の結果より、次のようなことがいえる。

(1) 3元系AEMに(油展)EPDMを添加したブレンドゴムにおいては、アミン加硫系のみではエアの発生がみられ(比較例7および10)、パーオキサイド架橋系のみでは顕著なエア入りはみられなかったものの、強度の面で劣っている(比較例6および9)。

(2) 2元AEMを用いた場合には、比較例3と同様に発泡がみられる(比較例8および11)

【0040】

実施例 4

実施例 1 において、EPDM(Mitui 4070)50重量部がさらに用いられた。

【0041】

比較例 12

実施例 1 において、EPDM(Mitui 4070)75重量部がさらに用いられた。

【0042】

比較例 13

実施例 1 において、EPDM(Mitui 4070)100重量部がさらに用いられた。

【0043】

実施例 5

実施例 3 において、ゴム用エーテルエステル系可塑剤(RS735)が用いられなかった。

【0044】

実施例 6

実施例 3 において、ゴム用エーテルエステル系可塑剤(RS735)量が10重量部に変更されて用いられた。

【0045】

実施例 7

実施例 3 において、ゴム用エーテルエステル系可塑剤 (RS735) 量が 40 重量部に変更されて用いられた。

【0046】

以上の実施例 4~7 および比較例 12~13 で得られた結果は、次の表 3 に示される。

表 3

測定・評価項目	実 4	比 12	比 13	実 5	実 6	実 7
ODR(測定温度 180℃)						
MH(N・m)	0.72	0.65	0.44	1.06	0.81	0.53
ML(N・m)	0.05	0.03	0.02	0.06	0.05	0.02
T10(分)	1.11	1.20	1.31	0.91	0.88	1.17
T50(分)	2.72	3.09	3.58	2.27	2.15	3.10
T90(分)	7.51	9.21	11.1	5.78	5.66	10.14
発泡状態						
2mmTP 発泡状態	○	○	○	○	○	○
圧縮玉発泡状態	0	0	0	0	0	0
型粘着	○	○	○	○	○	△
常態値						
Hs(デュロ A)	63	63	60	72	66	50
M100(MPa)	3.8	2.9	2.9	6.1	4.5	1.8
Tb(MPa)	12.1	13.2	11.5	20.7	16.6	9.8
Eb(%)	200	270	275	235	250	320

【0047】

また、EPDM の添加量と低温衝撃脆化温度の関係を検討した。低温衝撃脆化試験は、JIS K-6261 に準拠して行い、得られた結果は次の表 4 に示される。

表 4

	実 1	実 3	実 4	比 12	比 13
EPDM 添加量 (重量部)	0	25	50	75	100
低温衝撃脆化温度(℃)	-30	-46	-50	-53	-56

【0048】

以上の結果より、次のようなことがいえる。

(1) EPDM の添加量が増加するに従って、低温衝撃脆化温度が低下し、また添加量が 50 重量部を超えると加硫速度が極端に遅くなる(比較例 12~13)。

(2) 可塑剤量が 40 重量部以上では、型粘着がみられるようになる(実施例 7)。

【0049】

実施例 8

実施例 3 において、ヘキサメチレンジアミンカーバメート (Cheminox AC-6) 量が 0.5 重量部に変更されて用いられた。

【0050】

実施例 9

実施例 3 において、ヘキサメチレンジアミンカーバメート (Cheminox AC-6) 量が 4 重量部に変更されて用いられた。

【0051】

実施例 10

実施例 3 において、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(ペロキシモン F40) 量が 1.3(実重量 0.5) 重量部に変更されて用いられた。

【0052】

実施例 11

実施例 3 において、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(ペロキシモ

ンF40)量が10(実重量4.0)重量部に変更されて用いられた。

【0053】

比較例 14

実施例 3 において、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(ペロキシモンF40)量が15(実重量6.0)重量部に変更されて用いられた。

【0054】

以上の実施例8~11および比較例14で得られた結果は、次の表5に示される。

表 5

測定・評価項目	実 8	実 9	実10	実11	比14
ODR(測定温度180℃)					
MH(N・m)	0.59	0.51	0.56	0.62	0.64
ML(N・m)	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
T10(分)	1.45	1.32	1.21	1.17	0.92
T50(分)	3.82	2.97	2.77	2.49	1.86
T90(分)	10.87	10.0	7.76	6.41	4.49
発泡状態					
2mmTP発泡状態	○	△	○	○	△
圧縮玉発泡状態	0	2	0	2	4
型粘着	○	△	○	○	○
常態値					
Hs(デュロA)	64	68	64	66	68
M100(MPa)	3.5	4.6	3.5	4.9	6.7
Tb(MPa)	12.3	13.4	12.5	12.4	11.6
Eb(%)	200	80	220	180	135

【0055】

以上の結果より、次のようなことがいえる。

アミン系加硫剤、パーオキサイド系架橋剤とも4重量部以上の添加した場合にはエア入りが発生するようになる(実施例 9 および11、比較例14)

【0056】

実施例 12

3元系AEM(Vamac HVG)	100重量部
EPDM(Mitui 4070)	20 〃
HAFカーボンブラック(Shoblack N330L)	50 〃
ステアリン酸	2 〃
4,4'-(α, α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(Antioxidant CD)	2 〃
エーテル型リン酸エステル系加工助剤(RL210)	1 〃
ゴム用エーテルエステル系可塑剤(Adekasizer RS735)	15 〃
液状ポリブタジエン(Nisso B3000)	4 〃
トリアリルイソシアヌレート(タイク)	2 〃
1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン (ペロキシモンF40)	6 〃 (実重量2.4 〃)
ヘキサメチレンジアミンカーバーメート(Cheminox AC-6)	2 〃
ジフェニルグアニジン(Accelerator D)	4 〃
沈降イオウ(軽井沢精錬製品)	0.1 〃

【0057】

実施例 13

実施例12において、沈降イオウ量が0.25重量部に変更されて用いられた。

【0058】

実施例 14

実施例12において、沈降イオウ量が0.5重量部に変更されて用いられた。

【0059】

実施例 15

実施例12において、沈降イオウの代わりに、モルホリン系促進剤(大内新興化学製品Vulnoc R)0.25重量部が用いられた。

【0060】

実施例 16

実施例12において、沈降イオウの代わりに、チウラム系促進剤(大内新興化学製品TRA)0.35重量部が用いられた。

【0061】

実施例 17

実施例12において、沈降イオウが用いられなかった。

【0062】

比較例 15

実施例12において、沈降イオウ、ヘキサメチレンジアミンカーバメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

【0063】

比較例 16

実施例12において、沈降イオウ、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられず、HAFカーボンブラック量が65重量部に、可塑剤量が35重量部にそれぞれ変更されて用いられた。

【0064】

以上の実施例12~17および比較例15~16で得られた結果は、次の表6に示される。

空気加熱老化試験(150℃、70時間)：

硬さ変化(ΔH_s)は、老化前の硬度ー老化後の硬度を示している

引張強さ変化率(ΔT_b)および伸び変化率(ΔE_b)のカッコ内の数値は、加熱老化試験後の測定値を示している

圧縮永久歪：JIS K-6262準拠(150℃、70時間)

耐久性：JIS K-6260に準拠し、2mmの切り込みを入れたテストピースを3000回屈曲したときの亀裂長さを測定

表 6

測定・評価項目	実 12	実 13	実 14	実 15	実 16	実 17	比 15	比 16
ODR(測定温度180℃)								
MH(N・m)	0.59	0.54	0.52	0.70	0.66	0.67	0.76	0.67
T10(分)	1.02	0.85	0.76	1.18	1.14	0.88	0.85	0.86
T50(分)	3.07	2.20	1.87	2.98	2.96	2.36	2.01	2.33
T90(分)	8.69	7.89	6.92	6.07	6.35	7.70	4.61	9.74
常態値								
Hs(デュロA)	62	58	57	60	59	64	65	67
M100(MPa)	3.6	2.1	1.8	2.7	2.2	2.0	4.4	4.2
Tb(MPa)	14.5	13.3	12.8	12.1	12.3	12.5	14.5	17.2
Eb(%)	300	345	395	265	300	320	225	320
比重	1.132	1.127	1.133	1.119	1.118	1.103	1.133	1.204
空気加熱老化試験								
ΔH_s (points)	+5/+12	+4/+35	+4/+63	+3/+25	+4/+25	+4/+33	+3/+6	+2/+6
ΔT_b (%)	+5 (15.2)	+8 (14.4)	+10 (14.0)	+7	+11	+11	+8 (15.6)	+9 (18.7)
ΔE_b (%)	-8 (275)	-1 (340)	-1 (390)	-8	+1	±0	-2 (220)	-6 (300)
圧縮永久歪(%)	29	37	50	32	30	30	21	32
発泡状態								

2mmTP発泡状態	○	○	○	○	○	○	○	○
圧縮玉発泡状態	0	0	0	0	0	0	0	0
バリの状態	○	○	○	○	○	○	○	○
耐久性								
3000回亀裂成長性(mm)	13.8	7.2	5.4	10.1	8.2	破損 (1000回)	破損 (200回)	18.2

【0065】

以上の結果より、次のようなことがいえる。

(1) イオウを0.1重量部配合することにより、亀裂成長性に改善効果が確認され(実施例12、実施例17)、さらに添加量を増やすことにより耐久性にも改善がみられた(実施例13)。ただし、0.5重量部配合した場合には、亀裂成長性がさらに改善されるものの、AEM材の特徴である耐圧縮永久歪特性が悪化し、目標値である45%以下を超えてしまうようになる(実施例14)。このような耐久性の改善効果は、イオウを含有しているチウラム系促進剤や、モルホリン系加硫剤でも期待できる(実施例15~16)。

(2) パーオキサイドのみの架橋系では、亀裂成長性が特に悪く(比較例15)、またアミンのみの加硫系では、パーオキサイド架橋系に比べて改善傾向が見られるが、目標値である15mm以下を満足することができない(比較例16)。

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 エア入りなどの不具合を発生させることなく、AEM材より得られる加硫成形品の低硬度化および低温特性の改良を図り、等速ジョイント用ブーツをはじめとした成形材料として好適に使用されるAEMゴム組成物を提供する。

【解決手段】 アミン加硫性基を有するエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部、EPDM 0～60重量部、可塑剤5～40重量部、有機過酸化物架橋剤0.5～4重量部、アミン系架橋剤0.5～4重量部および好ましくはイオウ化合物0.1～0.5重量部よりなるエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。EPDMに代えてあるいはEPDMと可塑剤とに代えて、油展EPDMを用いることもできる。

特願 2 0 0 4 - 2 0 7 3 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 3 8 5]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 7 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号

氏 名

N O K 株式会社